平衡与非平衡统计力学

[比] R. Balescu 著
陈光旨 吴宝路 张 奎 安庆吉 译
熊吟涛 校

上册

平衡与非平衡统计力学

上 册

[比] R. Balescu 著

陈光旨 吴宝路
张 奎 安庆吉 译

熊吟涛 校

广西师范大学出版社

（桂）新登字 04 号

EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM STATISTICAL MECHANICS

RADU BALESCU

JOHN WILEY & SONS, INC. 1975

平衡与非平衡统计力学

（上册）

〔比〕R. Balescu 著

陈光旨 吴宝路
张 奎 安庆吉 译

熊吟涛 校

责任编辑：唐丹宁　　封面设计：温天生

广西师范大学出版社出版　　邮政编码：541001

（广西桂林市中华路 36 号）

广西新华书店发行　　湖南省地质测绘印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32　印张：13.375　字数：330 千字

1992 年 3 月第 1 版　1992 年 3 月第 1 次印刷

印数：0001—1000 册

ISBN 7—5633—1247—1/G・1020

定价：10.00 元

内 容 简 介

本书系根据 John Wiley & Sons, inc, 1975 年出版的《Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics》一书译出. 中文译本分上、下两册出版.

作者系普里高津学派的一名重要成员. 本书是他从事科研和教学工作的成果的一部分.

作者试图对现代统计物理学进行统一表述. 平衡与非平衡统计的篇幅基本参半; 经典统计与量子统计未严格分开, 而是交替使用经典术语和量子术语. 这是本书的特色.

全书包括统计力学的一般概念、平衡统计力学和非平衡统计力学等三部分, 共二十二章.

本书系上册. 内容包括: 哈密顿力学评述、统计系综、约化分布函数、平衡系综和热力学、理想系统的平衡性质、平衡态中的轻度非理想系统、平衡态的约化分布函数、处于平衡态的稠密流体、相变和临界现象的现代理论等十章.

本书可供理科物理及化学专业师生参考, 亦可供工科有关专业及广大自然科学工作者参考.

译 者 前 言

统计物理学既是物理学理论，又含方法论问题．就这两方面而论，J. W. Gibbs 的《统计力学基本原理》(1902 年)和 R. H. Fowler 的《统计力学》(1929 年)都较好地反映了当时统计物理学的成就，造就了一代又一代的物理人才．自那时以来，特别是近 20 年来，统计物理学获得了巨大进展，但能对统计物理学多年来的理论方面进展加以系统地综合论述的书还不多见．虽然近年来这方面出版了不少佳作，但在平衡与非平衡统计理论的份量上如何均衡，在内容（特别是方法论）上如何综合论述统计物理学的成就，都不同程度的存在某些不足．Prigogine 学派的主要成员，比利时自由大学布鲁塞尔教授 R. Balescu 著的《平衡与非平衡统计力学》在某种程度上打破了这种格局，书中平衡统计理论与非平衡统计理论所占篇幅比较均衡且相互连贯，体现了现代统计力学的特征；对经典统计与量子统计未严格区分，而是用统一形成加以表述，使统计力学理论尽可能系统化；注重统计力学中的方法论，从经典的系综理论到新近的重正化群等重要统计力学方法都作了较深刻的综合论述．总之，这是近年来统计物理学方面出版的一本颇具特色的书．我们深信，把该书介绍给我国读者，将有益于年轻一代物理学家的培养，以及广大物理学、化学和生物工程等科技人员的继续学习．

全书共二十二章，中译本分上、下两册出版．第一章至第七章及附录中的各态历经问题由吴宝路和安吉庆同志译出；第八至第十章由张奎同志译出．上册由吴宝路统稿．第十一章由张奎、陈光旨合译；第十二章至十六章由张奎同志译出；十七章至二十二章由陈光旨同志译出．下册由陈光旨统稿．序言、目录和索引由陈光旨和张奎合译．本书是在熊吟涛教授的建议下译出的，并承

他本人认真校订，使译文质量大为增色，特向熊先生致以由衷的谢意.

由于译者水平有限，译文的错误或不妥之处恐怕还不少，恳请广大读者批评指正.

译者

1987年12月于桂林

序　言

最近几年出版了许多统计力学的优秀新作．然而长期以来我的印象是，目前市面上仍然缺少某一类型的书籍．怀着这种心情，当赖斯（S. Rice）教授建议我应就此课题写一本书时，我极为高兴并感到十分荣幸．我以感激而热切的心情接受了他的建议，并立即着手这一计划．这本书是4年工作的成果．在这4年中，本书手稿经过大量的和认真的修改，它反映了我本人对此课题在看法上的一些变化．然而，这些改动仍属于我个人的活动，我仅对较亲密的朋友、同事和学生们透露过此事．对他们这些年来所给予的精神上的支持和鼓励，我谨表谢忱！

决心要在手稿的末尾打上最后的句号是很困难的．正如在科研工作中从来没有人会对自己的工作感到完全满意一样，人们总觉得有必要把一本书的精炼过程无休止地继续下去．但也有些其它因素从相反方面起作用．象统计力学这样活跃的领域还远远没有达到稳定的状态．在精炼并尽可能压缩某些章节的同时，一些新的而且往往是重要的成果又会从另一方面渗透进来，这又不得不把某些其它章节再加以修订．我反复体验到：这种现象的结果只能使手稿愈来愈厚，因为不可避免的追加篇幅总是超过精简掉的篇幅．由于这个原因，必须采用折衷办法相当果断地结束手稿．

本书的结构是以几条指导思想为基准的．在我看来，要忠实地陈述现代统计物理学，平衡理论与非平衡理论必须赋予同等“分量”．照我的看法，目前市面上大多数著作的主要缺点就是这两方面不够均衡．大概只有吉布斯和托尔曼（Tolman）的经典著作做到了这种均衡．然而，他们的书是分别在1902年和1938年出版的，很有必要予以更新．本书中平衡理论与非平衡理论所占篇幅不相上下．为了突出统计力学结构的一致性，在表述方式上，我

力图尽可能强调这两部分理论的类似特征.

本书第二个特征是未严格区分经典统计和量子统计. 这一处理方法仍出于我对统一表述的探索. 为此目的，在某些章节里，我交替地使用量子术语和经典术语，而在另一些章节里，则使用可以随意转换成任一种术语的一般符号. 在这一点上，我认为统计力学多少有点象"传递力学"[①]，它起着从微观层次向宏观层次传递信息的作用. 就此而论，统计力学已建立了自身的表述形式，使之完全适合于传递信息的职能，而且本质上与作为基础的分子层次的描述方式无关.

在写本书时，我面临的最困难的决择之一是关于材料的选取. 要在适当的篇幅内论述、甚至仅仅列出这个规模快要接近"热力学极限"的学科领域中的全部内容，显然是办不到的. 因此，我宁愿选取几个确定的问题作为样本予以十分细致的讨论. 当然，有些重要问题实际上没有涉及到，比如固体物理、低温物理、超导、相对论统计物理等，更不用说经济学或社会学问题了. 不过，我认为对本书论及的内容、方法和概念能融会贯通的读者，在理解任何其它特殊领域的现代文献方面将不会感到困难.

在这方面，我想特别说上几句. 近几年来，在我们布鲁塞尔学派中，普里高津 (I. Prigogine) 和他的同事们已取得一系列新的重要成果，这些成果主要是在"因果力学"、"物理粒子表象"以及广义 H 定理等方面. 有些读者看到这些内容在本书中未予讨论也许会感到意外. 这有两个简单理由：其一，要充分讨论这些问题所需要的数学概念和方法已超出了本书的平均水平. 将这些问题写成专著要比写入象本书这样的一般教科书更合适；其二，更重要的是这样一本专著目前普里高津和他的同事们正在准备，我不希望同他们的工作竞争. 因此，我仅限于给读者提供有关内容的必要的参考文献.

---

① 与分子生物学中"传递核糖核酸"具有同样意义.

在所论及的题目中，我尽力将“经典”内容和新的进展之间安排得均衡一些．我认为，在任何一本想要避免成熟学科的枯燥性并提供实际科学研究远景的教程中，介绍新的进展都必须占有相当的分量．当然，这样选择材料包含着风险．首先，现代的(但也有不太现代的)内容往往是激烈论战的课题．根据这种观点，(在可能的范围内)我尽量保持中立．我不打算系统地比较某一课题的各种并行的理论，而试图在介绍中综述各种方法的思想．更严重的风险是关于作为介绍而选入的新概念的未来命运．不过，我以为每个物理学家在某些时候总得有对前景作出判断的勇气．

就一般的风格和表述方式而论，应当意识到本书实质上是为教学服务的．它主要是为物理学工作者和化学工作者们写的．数学工作者肯定会感到不满意．我故意避开了数学的严格性而突出了物理思想．然而，对我来讲，不够严格决不意味着草率从事．因此，我所作的努力是尽可能清晰地介绍内容而又不使其过分复杂，并以这种方式为进一步严格处理“铺平道路”．在另一个极端，我也有意避开对诸如统计力学中的宇宙图像、时间箭头、不可逆性的起源等重大问题作纯哲学性的讨论．象其他任何人一样，对这些内容我可以有自己的见解，它们不一定是结论性的．因此我宁愿给读者提供物理和数学的背景材料，让他们作出自己的哲理性结论．

作为阅读本书的先决条件，经典力学、量子力学和热力学的现成知识是必需的，数学基础并不比量子力学所要求的更复杂．

在这里我要向依列亚·普里高津教授表示我深切的谢意，我特别荣幸地跟随他工作已近20年了．从我见习的第一天起，我就感受到我们在一起热烈的讨论、迅速交流思想和他那永不衰退的热情对我的影响．没有他在过去的岁月中给予我的鼓励和鞭策，这本书可能永远也不会写成．他在自己周围形成了一个非比寻常的团体，常被称为“布鲁塞尔学派”．在这个团体里教授、物理学和化学研究人员以及研究生们在相互友好的气氛中，在强有力的配

合下共同工作，献身于统计力学的进展．我对这个团体的所有成员深表赞赏．

R. Balescu
［比］布鲁塞尔
1974. 4.

目　　录

（上册）

第二部分 平衡统计力学

第一部分 统计力学的一般概念

第一章 哈密顿力学[①]评述

1.1 个体性质与整体性质

统计力学是(相对)简单系统所组成的大系集的力学，诸如气体中的分子、晶体中的原子、激光束中的光子、银河系中的星体、公路上的车辆、社会集团中的人等，均可视为简单系统. 本学科的主要目的是通过系集的组成单元的行为来了解系集整体的行为. 显然，整体行为不是各部分行为的简单叠加. 每个组成单元的邻近只要出现另一组成单元，它的行为就会有所改变. 汽车司机因其前方存在另一辆不能超越的汽车而受到阻碍，因此他必须改变自已的行驶路线. 这就是相互作用过程的本质. 由于相互作用的累积效果，系集作为一个整体，在性质上可能完全不同于其个别组成单元. 在考虑粒子的大系集时，个别粒子运动的最基本的对称性可能遭到破坏. 这种破坏对称性的最明显的例子之一是在时间反演下的不变性. 在本书开头，我们不拟详细地罗列这些问题. 在开始工作之前进行这种讨论只不过是开胃酒. 在我们继续讲述的过程中，这些问题会按自然顺序逐一出现.

个别部分的运动定律被认为是**已知的**：这些定律的推导不是统计力学的对象. 但是，这些定律的知识却是这门学科的基础. 要

① 我们将“Dynamics”译为“力学”，“Kinetics”译为“动力学”，以资区别——译者注.

在一本书的范围内讨论上述所有各种不同的系统，当然是不可能的．我们将仅限于注意一类特定的系统．然而，本书所阐述的一般方法和概念可以在不同程度上成功地用来研究完全不同的问题．

本书中（实际上现有一切统计力学的书中）选作研究对象的系统是遵从**哈密顿力学**的那一类系统．所有用经典力学定律或量子力学定律进行个体描述至少达到很好近似的系统都属于这一类．因而有范围非常广泛的不同系统供我们处理．（当然，汽车司机不属于这种类型，因为象这种系统的组成单元已经是十分复杂的分子系集，它们的运动规律和相互作用规律极其复杂，并且尚未完全了解．）

哈密顿力学的特点是其结构精美和富有实用性．这种结构对经典体系和量子体系是共同的．在这一章里，我们将要评述经典力学和量子力学，特别强调二者的结构情况．对这种结构有个清楚的认识，以便时刻注意哈密顿形式的特征最后是在何处消失又是如何消失了的，这对理解统计力学是很重要的．

1.2 经典力学的哈密顿描述

在哈密顿力学中，在任意固定时刻，系统的性质由一组 $2N$ 个数 $q_1\cdots,q_N\cdots;p_1\cdots,p_N$ 描述．各个 q_i 叫做**广义坐标**，各个 p_i 叫做与 q_i 共轭的**广义动量**．q_i 可以代表分子在空间的位置，但它们也可代表更为抽象的量，例如波的振幅，或表征分子内部自由度的某些数．广义动量 p_i 与各个 q_i 由力学中人所共知的精确方式联系着．后面我们还要提到一对 p_i,q_i 成为共轭所需满足的条件．完全表征力学系统所必需的 q_i,p_i 对的数目 N 叫做力学系统的**自由度数**．

为了避免符号过繁，每当没有混淆之虑的时候，我们就常使用缩写．下面的两种符号将交替地用来表示同一组 $2N$ 个 q 和 p：

$$(q_1,\cdots,q_N;p_1,\cdots,p_N)\equiv(q,p) \qquad (1.2.1)$$

我们可以考虑用几何方法进行这种描述．所考虑的力学系统可用 $2N$ 维空间的一点表示，这个 $2N$ 维空间是由与变量$(q_1,\cdots,p_N)$相

对应的 $2N$ 个相互正交轴的笛卡儿参考构架所构成的. 这个空间叫做**相空间**(有时也叫 Γ 空间). 它是力学和统计力学的自然框架，起着重要的作用. 每当 $N>1$ 时，就不可能把这样的概念恰当地表示在纸面上，尽管如此，我们可利用画在(不恰当地)三维空间的图(如图 1.2.1)来帮助牢记这个概念.

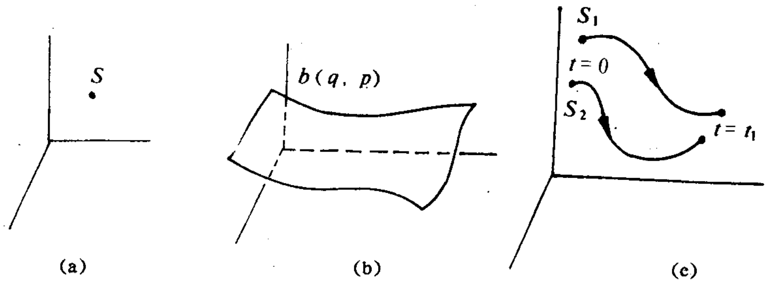

图 1.2.1 相空间中的不同对象

(a)代表系统状态的点 S； (b)平滑力学函数 $b(q,p)$的图形；

(c)力学系统的轨迹

通常我们关心的是用来描述系统特性并且原则上可以测量的某些量的值. 这类量的例子有能量、动量和角动量. 对系统的每个态(q,p)这些量都有确定的值. 换句话说，可以把它们表征为 $2N$ 个变量$(q_1,\cdots,q_N;p_1,\cdots,p_N)$的所有实函数的集合. 它们被称为**力学函数**并用 $b(q,p)$表示，它们描述该系统所有可能的性质. 人们可仅限于选用某些类型的函数，例如，可用 q,p 的所有解析函数，在此情况下，每个 $b(q,p)$具有形式：

$$b(q,p)=\sum_{n_1=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_N=0}^{\infty}\sum_{m_1=0}^{\infty}\cdots\sum_{m_N=0}^{\infty}\bar{\beta}_{n_1\cdots m_N}q_1^{n_1}\cdots q_N^{n_N}p_1^{m_1}\cdots p_N^{m_N} \tag{1.2.2}$$

式中 $\bar{\beta}_{n_1\cdots m_N}$为任意实常数. 我们也可认为 $b(q,p)$是属于可表示为傅里叶级数或傅里叶积分

$$b(q,p)=\int\mathrm{d}k_1\cdots\mathrm{d}k_N\mathrm{d}j_1\cdots\mathrm{d}j_N\beta_{k_1\cdots j_N}\exp\left[\mathrm{i}\sum_{n=1}^{N}(k_nq_n+j_np_n)\right] \tag{1.2.3}$$

的一类函数. 式中 $\beta_{k_1\cdots j_N}$ 为 k 与 j 的任意函数①.

前面的描述完全表明了系统在已知时刻，譬如说 $t=0$ 时的状态. 然而力学的主要目的是研究系统随时间的演化. 在力学的哈密顿描述中，如果我们规定了一个给定的、特有的、名为哈密顿函数的力学函数 $H(q,p)$②，则运动就完全确定了. 这个函数完全表征了系统的力学性质. 从物理学的角度看，大家知道在多数情况下（但不总是如此），$H(q,p)$ 表示系统的总能量.

运动过程中，系统的代表点在相空间中沿着一条轨道移动（见图 1.2.1c）. 这条轨道可由一组 $2N$ 个时间的函数 $q_i(t)$，$p_i(t)$ 表示，这些函数可通过求解**哈密顿方程**

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i},\quad \dot{p}_i=-\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i} \tag{1.2.4}$$

来确定. 给定 q_i，p_i 的初值 $q_i(0)=q_i^0$，$p_i(0)=p_i^0$，这 $2N$ 个方程就可唯一地确定 q_i，p_i 在所有时刻的值. 通过相空间的每个点，有一条而且只有一条满足方程(1.2.4)的轨道通过.

现在考虑任意力学函数 $b(q,p)$. 由于运动，它的值也随时间变化，其变化率可表示为

$$\dot{b}(q,p)=\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\partial b}{\partial q_n}\dot{q}_n+\frac{\partial b}{\partial p_n}\dot{p}_n\right)=\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\partial b}{\partial q_n}\frac{\partial H}{\partial p_n}-\frac{\partial b}{\partial p_n}\frac{\partial H}{\partial q_n}\right) \tag{1.2.5}$$

第二个等式是利用了哈密顿方程而得到的. 上式右边的表达式在理论中起着重要的作用，所以常用特定的符号

$$[b,c]_P=\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\partial b}{\partial q_n}\frac{\partial c}{\partial p_n}-\frac{\partial b}{\partial p_n}\frac{\partial c}{\partial q_n}\right) \tag{1.2.6}$$

表示. 这个表达式叫做二力学函数 $b(q,p)$，$c(q,p)$ 的**泊松括号**. 于

---

① 系数 β_{kj} 可以是其宗量的奇异"函数". 例如，某个特定力学函数 $b(q,p)=q_1$ 可表示为 $q_1\Rightarrow\beta_{k_1\cdots j_N}=i\delta'(k_1)\prod_{r=2}^{N}\delta(k_r)\prod_{n=1}^{N}\delta(j_n)$，式中 $\delta(k)$ 为狄喇克奇异 δ 函数，而且 $\delta'(k)=\frac{d\delta(k)}{dk}$.

② 我们通常假定，哈密顿函数与时间无关.